

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-290286

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int. Cl. ⁸

識別記号

F I

A61B 5/0408

A61B 5/04

300

Y

A61N 1/04

A61N 1/04

C08L 39/00

C08L 39/00

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-103177

(22) 出願日 平成10年(1998)4月14日

(71) 出願人 000002440

積水化成品工業株式会社

大阪市北区西天満二丁目4番4号

(72) 発明者 吉川 和宏

奈良県橿原市山之坊町388

(72) 発明者 笹原 秀一

奈良県北葛城郡河合町大輪田1886-3

(72) 発明者 藤田 貴彦

奈良県奈良市白毫寺町8-1

(74) 代理人 弁理士 亀井 弘勝 (外2名)

(54) 【発明の名称】 導電性高分子ゲル、その製造法および用途

(57) 【要約】

【目的】 導電性高分子ゲルおよびそれを使用した生体電極を提供する。

【構成】 一般式：



〔式中、R¹及びR²は、n=0~6のC_nH_{2n+1}を表す。〕で表されるN-ビニルカルボン酸アミドの重合架橋高分子中に、少なくとも水と湿潤剤とを主成分として電解質塩が均一に含有してなる導電性高分子ゲル、その製造方法、および本導電性高分子ゲルを使用した生体用電極。

【効果】 本導電性高分子ゲルは、生体電極として用いるとき電気的に高性能であり、かつ優れた耐汗性を発揮する。このために、長時間の心電図等の測定においても、発汗等により粘着力が低下したり、体表面から剥離することがなく、精度よく測定を続けることができる。また、インピーダンスが低く、微弱な電気信号でも精度よく測定できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式：



- 【式中、 R^1 及び R^2 は、 $n=0\sim6$ の C_6H_{4+n} を表す。】で表される N -ビニルカルボン酸アミドの重合架橋高分子中に、少なくとも水と湿潤剤とを主成分として電解質塩が均一に含有されたことを特徴とする導電性高分子ゲル。

【請求項2】請求項1に記載の N -ビニルカルボン酸アミドを重合性単量体として、さらに架橋性単量体、水、多価アルコール、及び電解質塩を混合した配合液に、重合開始剤を添加して、重合架橋することを特徴とする導電性高分子ゲルの製造方法。

【請求項3】請求項1に記載の導電性高分子ゲルを使用したことを特徴とする生体用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、導電性高分子ゲル、その製造方法および用途に関する。さらに詳細には、長時間にわたって低いインピーダンスを維持することができるゲル状の N -ビニルカルボン酸アミド重合架橋高分子をマトリックスとする導電性高分子ゲル、その製造方法およびそれを使用する生体用電極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】導電性高分子ゲルは、電解コンデンサ、バッテリーの固形電解液、温度センサー、圧力センサーあるいは生体電極等に多方面で使用されている。その一用途として、医学分野においては、適切な診断あるいは治療を行うことを目的に、心電図や筋電図あるいは脳波等の生体電位を測定したり、体内へ電気信号を送り込むことによって電氣的な治療を施すことが多くなっているが、これらの測定や治療には、生体と外部装置との間に介在する媒体としての生体用電極が重要な役割を担っており、導電性高分子ゲルが使用されている。

【0003】上記の生体用電極は、例えば生体電位を測定する場合、微弱な電気信号を効率良く取り出して心電図計等に誘導するため、生体の一部に直接的に接触させることが必要になっているが、生体の皮膚に生体用電極エレメントを接触させただけでは、生体用電極エレメントと生体とが電氣的に接合されず、生体用電極エレメントと皮膚との不安定な接触による複雑な電位やインピーダンスが生じるため、生体電気信号を精度良く測定することができない。

【0004】そこで、通常、上記の生体用電極は、皮膚への刺激性が無いこと、生体用電極を皮膚に密着させることによって安定した電気信号を生体から外部装置へ誘導可能なことから、導電性高分子ゲルを介して生体に取り付けられている。

【0005】このような導電性高分子ゲルとして、例えば特開平6-181894号公報には、架橋されたポリ

アクリルアミド系高分子中に、水および多価アルコールとを主成分として電解質塩が均質含有された導電性高分子材ゲルが開示されている。この導電性高分子材ゲルは、長時間にわたって低いインピーダンスを維持することができ、しかも、高い粘着性を有するアクリルアミド系の導電性高分子ゲルとして優れたものである。

【0006】

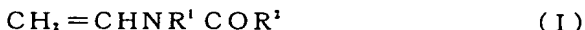
【発明が解決しようとする課題】特開平6-181894号公報に記載されたアクリルアミド系の導電性高分子ゲルは、アクリルアミド系重合架橋高分子を使用しているので親水性に優れ、通常、溶媒、すなわち水のブリードが発生せず安定なゲルである。しかしながら、生体に長時間貼付する必要がある場合に、発汗などによって粘着力が低下することがある。これは、上述したように、親水性が高いポリアクリルアミドをマトリックスとして使用しているために、前記のゲルは生体との界面部分で汗を吸収することから、局部的に膨潤し、マトリックスが湿潤剤である多価アルコールを保持しきれずにゲルの表面にブリードしてくるためであると、推測される。

【0007】このような、多価アルコールのゲル表面へのブリードを防ぐために、湿潤剤である多価アルコールの添加量を少なくすると、電極として使用する際に、ゲルが乾燥しやすくなり、インピーダンスが増大するという結果を招いてしまう。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの問題点を解決するために種々検討した結果、 N -ビニルカルボン酸アミドの重合架橋高分子がマトリックスとして好適に使用できることを見出し、さらに研究を進めて本発明を完成したものである。すなわち、本発明は、

1) 一般式 (I)



【式中、 R^1 及び R^2 は、 $n=0\sim6$ の C_6H_{4+n} を表す。】で表される N -ビニルカルボン酸アミドの重合架橋高分子中に、少なくとも水と湿潤剤とを主成分として電解質塩が均一に含有されたことを特徴とする導電性高分子ゲル、

2) 上記1) 項記載の N -ビニルカルボン酸アミドを重合性単量体として、さらに架橋性単量体、水、多価アルコール、及び電解質塩を混合した配合液に、重合開始剤を添加して、重合架橋することを特徴とする導電性高分子ゲルの製造方法、および

3) 上記1) 項記載の導電性高分子ゲルを使用したことを特徴とする生体用電極、に関するものである。

【0009】本発明で使用する N -ビニルカルボン酸アミドは、一般式 (I) で表されるとおりであり、非イオン性であり水溶性であると同時に、アルコール親和性を有する。その具体例としては、 N -ビニルホルムアミド、 N -ビニルアセトアミド、 N -ビニルプロピオンアミド、 N -ビニル、 N -メチルホルムアミド、 N -ビニ

ル、N-メチルアセトアミド、N-ビニル、N-メチルプロピオンアミド、N-ビニル、N-エチルホルムアミド、N-ビニル、N-エチルアセトアミド、N-ビニルあるいはN-エチルプロピオンアミド等のN-ビニルアルキルアミド誘導体等を挙げることができる。

【0010】上記のN-ビニルカルボン酸アミド重合性単量体の導電性高分子ゲル中での組成率は、10~50重量%の範囲に設定されているのが好ましい。この組成率を10重量%未満にして導電性高分子ゲルを作成した場合、ゲル中に占める高分子主鎖の割合が低すぎるため十分に腰強度の大きなゲルを得ることができず、ゲルの網目構造中に封じ込められた電解液を安定な状態に維持することが困難となるため好ましくない。一方、N-ビニルカルボン酸アミド重合性単量体の組成率が50重量%を越えた場合、ゲル強度が高く且つ腰強度が過剰に大きくなり、ゲルの網目構造が密になり過ぎるために、粘着性能が低下すると共に、網目中に封じ込めることができる電解液の絶対量が小さくなるので、得られるゲルの電気性能、特に、インピーダンスが高くなるので好ましくない。

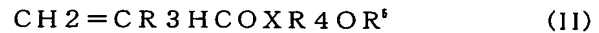
【0011】本発明において、重合性単量体の原料としてポリN-ビニルカルボン酸アミドを使用するので、安全性が高く、製造時の取り扱いが容易で、製造時の環境を改善できるという長所がある。

【0012】次に、本発明の導電性高分子ゲルは、ポリN-ビニルカルボン酸アミドを重合性単量体として、これに少なくとも架橋性単量体、水、多価アルコール、及び電解質塩を混合した配合液に、重合開始剤を添加して、重合架橋することにより製造できる。

【0013】この架橋性単量体としては、たとえば脂肪族不飽和結合を二官能以上有する化合物や、脂肪族不飽和結合単官能と側鎖に脱離基を有する化合物が好ましく、これらを1種もしくは2種以上組み合わせ使用することが可能である。ここでいう2個以上の不飽和基を有する化合物としては、具体的には、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、等のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート等のアルカンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、N'-エチレンビス(メタ)アクリルアミド、N-アリルアクリルアミド、アリル(メタ)アクリレート、クロチルメタクリレート、(メタ)アリルビニルアセテート、クロチルビニルアセテート、アリルクロトネート、クロチルクロトネート、アリル-4-ペンテノエート、

ジメタリルアミン、N-メチルジアリルアミン、N-エチルジアリルアミン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、N, N'-メチレンビス-N-ビニルアセトアミド、N, N'-エチレンビス-N-ビニルアセトアミド、N, N'-プロピレンビス-N-ビニルアセトアミド、N, N'-ブチレンビス-N-ビニルアセトアミド、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、ジアリルカーボネートが挙げられ、特に、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、等のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートが好ましい。また、脂肪族不飽和結合単官能と側鎖に脱離基を有する化合物としては、

一般式(II)：



〔式中、XはNまたはOを表し、R₃は水素又はメチル基を表す。また、R₄はn=1~6のC_nH_{2n}を表し、R₅はn=0~4のC_nH_{2n+1}を表す。〕で表されるアルキル(メタ)アクリレートあるいはアルキル(メタ)アクリルアミド等を挙げることができる。一般式(II)において、R₄がn=1~2、R₅がn=0~2の化合物が特に好ましく、本化合物を使用することによって本発明の導電性高分子ゲルに、より優れた親水性を付与することができる。

【0014】架橋性単量体として、脂肪族不飽和結合を二官能以上有する化合物を使用する場合は、導電性高分子ゲル中での組成率が0.1~15重量%となるよう使用するのが好ましく、より好ましくは0.2~10重量%である。この組成率が0.1重量%以下では、流動性がありゲル化が不十分なゲルしか得られず、一方15重量%以上では、架橋密度が高すぎるため、粘着性がなく、さらには親水性も低くなり、ゲル中のその他の配合成分が保持できず、経時的に前記配合成分がブリードし、組成変化を起こすため電極として測定に用いる際に支障をきたすので好ましくない。脂肪族不飽和結合を一官能以上有する共有結合架橋性単量体を使用する場合には、その組成率が0.01~8重量%となるよう使用するのが好ましく、より好ましくは0.02~5重量%である。この場合、組成率が0.1%重量以下では、流動性がありゲル化が不十分なゲルしか得られず、一方30重量%以上では、架橋密度が高すぎるため、粘着性がなく、さらには親水性も低くなり、ゲル中のその他の配合成分が保持できず、経時的に前記配合成分がブリードし、組成変化を起こすため電極として測定に用いる際に支障をきたすので好ましくない。

【0015】次に、湿潤剤としては、単糖類あるいは多糖類を使用することもできるが、ソルビトール、グリコールあるいはグリセリン等の多価アルコール類を用いる方が、より優れた親水性を導電性高分子ゲルに付与する

ことができるので好ましい。また、湿潤剤は、導電性高分子ゲル中での組成率が20～65%の範囲に設定されていることが好ましい。湿潤剤の組成率が20%未満の場合、乾燥性が增大して経時安定性が得られず、生体電位の測定時に、ゲル体のインピーダンスが増加して徐々に測定精度が低下し、高精度な測定を長時間にわたって実施できないので好ましくない。一方、湿潤剤の組成率が65%を越えると、ゲル体が65%を越える湿潤剤の乾燥性の低下を得ることができる反面、湿潤剤がゲル体を構成する網目構造中に十分に保持されなくなり、ゲル体からブリードして粘着性を低下させるのでやはり好ましくない。さらに、相対的に水分量が低くなりすぎて、目的とする低インピーダンスの導電性高分子ゲルを作成することが困難になる。本発明における電解質塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウムあるいは塩化マグネシウム等の全ての塩類、とりわけ中性塩類を好ましく用いることができるが、なかでも価数が多く且つ分子量が小さい塩類が好ましい。特に、 $Ag/AgCl$ からなる電極エレメントには、上記の価数が多く且つ分子量が小さい塩化物が望ましい。導電性高分子ゲル中の電解質塩は、組成率が0.5～13%に、特に好ましくは1～10%の範囲に設定される。電解質塩は水分量との相関関係においてゲル体のインピーダンスに密接に関係し、電極の性能を決定する主要な構成材料であり、組成率が0.5%未満の場合、インピーダンスが高すぎて優秀な電極が得られず、一方において組成率が13%を越える場合には、水分量との関係で電離限界を越えるため、不要な添加となり、他の構成部材の比率を低下させるだけで好ましくない。この電解質塩を導電性高分子ゲルに均質に含有させるためには、所望の電解質塩を微細に粉碎し、単量体配合液に混合攪拌する方法が短時間且つ効果的に溶解させることができるので有利である。

【0016】本発明で使用する重合開始剤としては、アゾビスイソプロチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-アミジノプロパン塩酸塩等のアゾ系化合物及び有機過酸化化物であるラジカル重合開始剤や、光ラジカル重合開始剤である、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-4-2-ヒドロキシ-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン等のアセトフェノン系、ベンゾインメチルエーテル、ベンジルジメチルケタール等のベンゾインエーテル系、ビス-2, 6-ジメトキシベンゾイル-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド等のリン系、4-ヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系、ジエチルチオキサントン等のチオキサントン系等の重合開始剤があげられる。また、重合開始剤は、必要に応じて単独または2種以上を混合して用いてもよい。

【0017】重合開始剤は、導電性高分子ゲル中での組成率が0.001～5重量%となるよう使用するのが好ましい。重合開始剤の組成率を0.001%未満にして

導電性高分子ゲルを作成した場合、重合架橋反応持のラジカル数が少ないため、反応性が低く、反応に時間がかかると同時に、反応終了後の残存単体量が多くなる。一方、重合開始剤の組成率が5%を越えて導電性高分子ゲルを作成した場合、反応性が高く、短時間で反応が終了し、一見残存単体量が少なくなるように思われるが、反応開始時のラジカル数が多すぎるため、熱暴走し、突沸したり、単量体が分解し、副反応物質が精製する危険性が高くなる。また、熱暴走した場合、急激にラジカルを消失するために、かえって残存単体量が増加する場合がある。暴走が起こらなかったとしても、未反応開始剤残留物や、開始剤の分解副生成物が多くなり、異臭や着色の原因となる。

【0018】本発明の導電性高分子ゲルには、必要に応じて、防腐剤、殺菌剤、抗菌剤、安定剤、香料、界面活性剤、着色剤、酵素あるいは金属イオン封止剤等が添加されていても良い。本発明の導電性高分子ゲルは、次のような手順で製造できる。

【0019】まず、N-ビニルカルボン酸アミド重合性単量体、架橋性単量体、湿潤剤および電解質塩の各所定量を計量し、これに所定量の水を加えて攪拌して均一に溶解、混合した配合液を作成する。湿潤剤に液状の多価アルコールを用いると、水の量が他の成分を溶解できる量より少なくても、N-ビニルカルボン酸アミドがアルコール親和性を有するために、完全溶解が可能であり有利である。

【0020】次に、重合開始剤を混合し、加熱又は、光、電子線あるいは紫外線等を照射して重合架橋させることにより導電性高分子ゲルを製造できる。とりわけ、光、電子線あるいは紫外線等照射して重合架橋させる方法が好ましい。加熱により重合架橋させる場合は、加熱温度を40～90℃に設定することにより20分以内に重合架橋を殆ど終了することができる。この場合、遠赤外線等を利用して加熱の効率を上げることにより、更に短時間で反応させることも可能である。一方、光、電子線あるいは紫外線等照射により、特に紫外線照射により重合架橋する場合は、50ミリワット/cm²の強度の紫外線を照射することにより、60秒以内に重合架橋を終了できるので、工業的にはより好ましい実施態様である。上述のような操作によって、配合液が均一に重合架橋され、全体に物性が均一化されるため、品質の良いゲルが得られる。特に、UV照射して重合架橋させた場合には、非常に短時間で反応を終了することができるため、N-ビニルカルボン酸アミド重合性単量体の分解がほとんどなく、精製工程を要することなく安全性の高いゲル体を得ることができる。

【0021】本発明の導電性高分子ゲルは、ポリN-ビニルカルボン酸アミドを重合性単量体として、これに少なくとも架橋性単量体、水、多価アルコール、及び電解質塩を混合した配合液に、重合開始剤を添加して、重合

架橋したポリN-ビニルカルボン酸アミド系の高分子からなっており、Ag/AgClや洋銀、カーボン等からなる電極エレメントと接着一体化されて電極等として好適に利用できる。本発明の導電性高分子ゲルを生体用電極として用いる例を図1-図5に示す。図1の電極は、非導電性支持部材1に導電性物質2をコーティングし、導電性高分子ゲル3を貼り合わせたものである。導電性物質のコーティングは印刷による方法、あるいはあらかじめフィルム状に形成された導電性物質を貼り合わせる方法により実施できる。図2の電極は、非導電性支持部材1に導電性物質2をコーティングし、導電性高分子ゲル3を貼り合わせたものに、リード線と接合するためのスタッド4を設け、さらに、導電性物質とスタッドとの接合部5を設けたものである。図3の電極は、図2の電極において、スタッド4およびスタッド接合部5の位置を電極の中央に位置し、導電性高分子ゲル3を貼り合わせた場合の例である。図4の電極は、非導電性支持部材1の中央部にボタン型の導電性物質6を設け、導電性高分子ゲル3を粘着し、導電性高分子ゲルと反対側をスタッド4に接合させ、リード線に接合可能にした例である。ここで、非導電性支持部材は、導電性高分子ゲルより面積が大きくなっており、導電性高分子ゲルからはみ出した部分には、粘着材7が塗布されている。図5の電極は、図4の電極において、非導電性支持部材1と、導電性高分子ゲル3の面

積が同一の場合の例である。

【0022】

【実施例】以下に実施例および比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下の説明において「%」は重量%を意味する。

【0023】ポリN-ビニルカルボン酸アミド系の導電性高分子ゲルの例としてポリN-ビニルアセトアミド導電性高分子ゲルを、また比較例としてポリN-ビニルアセトアミド/ポリアクリル酸共重合体アルミ架橋ゲルを各々用いて作成した電極について、電極性能を測定し両者の電気的特性を比較検討した。ポリN-ビニルアセトアミド導電性高分子ゲルを作成するために、表1に示されるように、重合性単量体としてのN-ビニルアセトアミド (A) %、架橋性単量体としての液体ポリエチレングリコール #200のジアクリレート (B) %、架橋性単量体としてのN-メチロールアクリルアミド (C) %、架橋性単量体としてのヒドロキシアクリレート (D) %、溶媒としてのイオン交換水 (W) %、および電解質塩としての塩化ナトリウム (S) %を、それぞれ秤量し、次いで湿潤剤としてのグリセリン (G) %を加えて混合及び溶解して、無色透明の単量体配合液を作成した (表1の実施例 1 ~ 11、比較例 2 ~ 5 参照)。

【0024】

【表1】

組成

	(A) %	(B) %	(C) %	(D) %	(G) %	(W) %	(S) %	(I) %
実施例 1	24	1	0	0	36	35	4	0.05
実施例 2	23.5	1.5	0	0	36	35	4	0.05
実施例 3	22	3	0	0	36	35	4	0.05
実施例 4	24.9	0	0.1	0	36	35	4	0.05
実施例 5	50	0	10	0	21	15	4	0.05
実施例 6	19.5	0	5.5	0	36	35	4	0.05
実施例 7	10	0	2.3	0	52.7	35	4	0.05
実施例 8	17	0	8	0	36	35	4	0.05
実施例 9	24.5	0	0	0.5	36	35	4	0.05
実施例 10	19	0	0	6	36	35	4	0.05
実施例 11	12.5	0	0	12.5	36	35	4	0.05
比較例 1	23.5	1.5	0	0	36	35	4	0.05
比較例 2	24.95	0.005	0	0	36	35	4	0.05
比較例 3	18	10	0	0	30	38	4	0.05
比較例 4	56	0	10	0	20	10	4	0.05
比較例 5	5	0	1	0	49	45	4	0.05
比較例 6	24.9*	0.1*	0	0	40	35	0	0.05
比較例 7	1*	0	0	0	0*	90	0	0
比較例 8	20*	0.2*	0	0	40.8	35	4	0.05

*後述の説明参照

次いで、上記の各単量体配合液に、重合開始剤としての2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを配合液全量に対して(1)%混合した。この配合液約0.6gを直径20mmのポリプロピレン製の円形の容器に流し込み、50mW/cm²の強度の紫外線を60秒間照射し、直径20mm、1mmの厚みを有する導電性高分子ゲルを作成した。ここで、出力50mW/cm²の強度の紫外線を30秒間照射した以外は同様にして比較ゲルを作成した(比較例1)。

【0025】一方、N-ビニルアセトアミドに代えてアクリル酸ナトリウム、多官能架橋剤PEG#200のジアクリレートに代えてN,N'-メチレンビスアクリルアミド(MBAA)をそれぞれ用いた以外は上記と同様にして比較ゲルを作成した(比較例6)。

【0026】さらに比較例として、ポリN-ビニルアセトアミド/アクリル酸共重合体アルミ架橋ゲルを作成した。すなわち、市販のN-ビニルアセトアミドとアクリル酸の共重合体(9/1)を1%およびイオン交換水90%と、乳酸アルミニウム0.2%を分散させた湿潤剤のプロピレングリコール1%を混合し、40℃で4時間乾燥して比較ゲルを作成した(比較例7)。

【0027】また、N-ビニルアセトアミドに代えてアクリルアミドを、多官能架橋剤PEG#200のジアクリレート

に代えてNN'-メチレンビスアクリルアミド(MBAA)をそれぞれ用いた以外は上記と同様にして比較ゲルを作成した(比較例8)。

【0028】次に、上記の各導電性高分子ゲルについて、それぞれAg/AgClエレメントを貼着したものを二組ずつ用意し、互いのゲル部を接触させた電極対として、AAMI(Association of Advancement for the Medical Instrumentation)の規格に従って、電極対インピーダンス(Z)Ωおよび除細動耐性5秒後(V1)mV、5~15秒後変化率(V2)mV/sec.を測定した。この測定結果を表2に示す。なお、除細動耐性測定値は三回の測定のうち、一回目の測定値をもって代表値とした。

【0029】

【表2】

インピーダンス・除細動耐性測定結果

例	Z(Ω)	V _i (mV)	V _s (mV/sec.)
実施例 1	48	13	-0.4
実施例 2	45	13	-0.4
実施例 3	46	13	-0.4
実施例 4	110	13	-0.5
実施例 5	98	14	-0.4
実施例 6	106	14	-0.5
実施例 7	112	13	-0.4
実施例 8	108	15	-0.4
実施例 9	78	14	-0.4
実施例 10	73	14	-0.5
実施例 11	70	15	-0.5
比較例 6	370	40	-11
比較例 7	740	56	-13
比較例 8	100	12	-0.4

この結果から明らかなように、実施例1～11によると、乾燥性が比較的低くかつ安定したインピーダンスを示す導電性ゲルが得られた。一方、比較例1、2、3および5にインピーダンス経時安定性

例	Z(Ω)	6時間後のZ(Ω)	12時間後のZ(Ω)	24時間後のZ(Ω)
実施例 2	45	48	53	62
実施例 6	106	120	131	145
実施例 10	73	92	101	120
比較例 6	370	510	790	1020
比較例 7	740	2500	11800	36000
比較例 8	100	110	115	123

乾燥重量変化からみて、比較例6および7で作成されたゲルは著しい乾燥性を示し、インピーダンスの経時安定性が悪いことが明らかである。これに比較して、本発明の実施例2、6および10で作成されたゲルは、インピーダンスは経時的に安定であり、乾燥性に対する優位性が示された。生体電極として要求される重要な特性として、人体に貼付したときに発汗などにより粘着力を失わないことがあげられる。比較例8のように、従来の生体電極は電極性能および除細動耐性は優れているものの、耐汗性汗による粘着力の変化

例	発汗後の粘着力の変化
実施例 6	ほとんど変化なし
比較例 8	脱着し、顯著に低下、試料落下

よると、ゲル化をしないかまたはゲル化が十分ではなく、電極性能の測定はできなかった。比較例4によると、ゲル自体がもろく、ブリードも多いためにやはり電気測定ができなかった。

【0030】インピーダンス測定結果から、実施例1～11で作成されたグリセリンと電解質塩を均一に含む導電性高分子ゲルは、比較例6あるいは7で作成されたゲルに比べて低いインピーダンスを有していることがわかる。比較例6あるいは7で作成されたゲルは、電極として用いるとき分極しやすく、また除細動耐性に乏しいことが明らかである。また、比較例7によると、ポリマー溶液を金属で架橋する際、その粘度が数千～数万cpsに達するため電解質を均一に混合するのは困難であり、空気泡が取り込まれる恐れもある。これに対し本発明によると、重合前の単量体溶液の粘度は50～100cpsであり、これらの問題は起こりにくい。

【0031】さて、乾燥しやすいゲルを電極として用いたとき、測定の安定性が著しく低下する原因になる。そこで乾燥性による電極性能の安定性を比較検討した。すなわち、実施例2、6および10と比較例6、7および8で作成されたゲルについて、JIS2級の雰囲気（温度23±5℃、湿度50+20、-10%）下で放置したときの、インピーダンスの経時変化を測定した。その結果を表3に示す。

【表3】

が低く、測定中に剥がれてしまう欠点があった。そこで本発明で得られるゲルについて、生体電極を作成し、その耐汗性を、従来品と比較した。すなわち、実施例6と比較例8に示すゲルを胸部に貼り付け、例えばエアロバイクのような胸部の動きによって粘着性に影響を与えないような運動により発汗が起きたときの粘着力の変化を検討した。その結果を表4に示す。

【0032】

【表4】

この結果、比較例 8 のゲルは汗により局部的に膨潤し、内部のグリセリンなどがブリードするため、粘着力が低下することにより落下した。それに比べて、実施例 6 のゲルは粘着力の低下は見られずゲルが剥がれ落ちることがなかった。これは N-ビニルアセトアミドが適度な親水性と親油性を有するためと考えられる。

【0033】そこで、このことを明らかにするために、
吸収倍率

	吸水倍率	吸エタノール倍率
実施例 6	33	10
比較例 8	250	0

この結果から、N-ビニルアセトアミドは吸水性だけでなく、吸油性をも有しているためにグリセリンなどを保持しやすいことが明らかであり、N-ビニルアセトアミドのような両親媒性のポリマーマトリックスを用いると局部的な膨潤によるブリードが防げるために、粘着力の低下が起りにくいことが示された。

【0034】

【発明の効果】本発明の導電性高分子ゲルは、架橋されたポリ N-ビニルカルボン酸アミドが非イオン性であるために生体電極に用いた場合、電氣的に高性能であると共に、マトリックス自体が適度な親水性とアルコール親和性を有するために、優れた耐汗性を発揮する。このために心電図等の測定において、たとえば 2 4 時間以上にわたるような長時間の測定に際しても、発汗等により粘着力が低下したり、体表面から剥離したりすることがなく、精度よく測定を続けることができる。

【0035】また、本発明の導電性高分子ゲルは、マトリックスが親水性であると共に非電解質であるため、生体用電極エレメントとの反発性が少なく、接触時のインピーダンスが増大しない。したがって、本導電性高分子ゲル自体のインピーダンスが低く、さらに電極エレメントとの電氣的な接合性も良好であることから、全体としてもインピーダンスが低いものになっている。このよう

水およびエタノール吸収倍率を測定した。すなわち、N-ビニルアセトアミドおよびアクリルアミドについて、実施例 6 および比較例 8 で得られたゲルを乾燥粉碎したものを 1 g 計り取ってティーバッグに入れ、24 時間イオン交換水、またはエタノールに浸漬したのち重量を測定し、吸収倍率を算出した。その結果を表 5 に示す。

【表 5】

に低いインピーダンスであることから、微弱な電気信号でも精度良く測定することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の導電性高分子ゲル、非導電性支持部材および導電性物質から構成された生体電極の一例を示す。

20 【図 2】本発明の生体電極において、リード線と接合するためのスタッドおよびスタッド接合部を設けた例を示す。

【図 3】図 2 において、スタッドおよびスタッド接合部が中央部に設けられた例を示す。

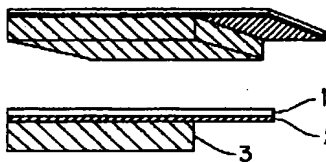
【図 4】本発明の生体電極において、導電性物質がボタン型である例を示す。

【図 5】図 4 において、導電性支持部材と導電性高分子ゲルの面積が同一である例を示す。

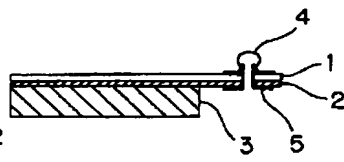
【符号の説明】

- 1 非導電性支持部材
- 2, 6 導電性物質
- 3 導電性高分子ゲル
- 4 スタッド
- 5 スタッド接合部
- 7 粘着材

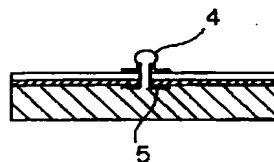
【図 1】



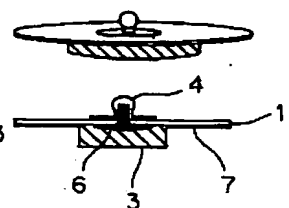
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

